

551, 233

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年10 月21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/090602 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G02B 21/00 (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2 5 番2 号 プリヂ
ストン虎ノ門ビル6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004594
- (22) 国際出願日: 2004 年3 月31 日 (31.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-099497 2003 年4 月2 日 (02.04.2003) JP
特願2004-021590 2004 年1 月29 日 (29.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光
石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1300015 東京都墨田区横綱一丁
目6 番1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福永 裕一 (FUKU-
NAGA, Yuichi) [JP/JP]; 〒7450843 山口県周南市新宮町
1 番1 号 Yamaguchi (JP). 安吉 松則 (YASUYOSHI, Mat-
sunori) [JP/JP]; 〒7450843 山口県周南市新宮町1 番1 号
Yamaguchi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: IMMERSION OIL FOR MICROSCOPE

(54) 発明の名称: 顕微鏡用液浸油

(57) Abstract: An immersion oil for a microscope, characterized in that it comprises (A) norbornane or a derivative thereof and/or (B) a hydrogenated product of a monomer to a tetramer of norbornene or a derivative thereof. The above immersion oil for a microscope exhibits itself a low level of fluorescence and the excitation of the immersion oil by an ultraviolet ray generates a low level of fluorescence and exhibits good levels of other characteristics required to an immersion oil for a microscope, such as a refractive index, an Abbe number, viscosity and resolution, and thus is suitable especially for a fluorescent microscope.

(57) 要約: 液浸油自体の蛍光性が低く、また、紫外線励起による蛍光発生量が小さく、しかも屈折率、アッペ数、粘度、解像力など顕微鏡用液浸油に要求される他の諸特性も良好であり、特に蛍光顕微鏡用として好適な顕微鏡用液浸油を提供する。(A) ノルボルナン類及び/又は (B) ノルボルナン類の単量体～四量体の水添物を含有することを特徴とする顕微鏡用液浸油である。

WO 2004/090602 A1

明 細 書

顕微鏡用液浸油

技術分野

本発明は、顕微鏡用液浸油に関し、詳しくは低蛍光性を有し、特に蛍光顕微鏡用として好適な液浸油に関する。

背景技術

従来、顕微鏡分野において液浸油は極めて一般的に用いられている。液浸油を光学的に使用すると、液浸油を使用しない場合と比べて、実質的に少ない面収差が得られるだけでなく、対物レンズの開口数を大きくして、顕微鏡の倍率を高めることができる。

この場合に用いる液浸油として、フタル酸ベンジルブチルと塩素化パラフィンとからなるもの（例えば、米国特許第4465621号明細書参照）、液状ジエン系重合体と流動パラフィンとからなるもの（例えば、特公平4-13687号公報参照）などが知られている。

しかしながら、これらの液浸油は屈折率、アッペ数、粘度、解像力など顕微鏡用液浸油に要求される諸性質をほぼ充分備えているものの、分光光度計などによる測定においてその蛍光性が比較的強いなどの欠点を有している。

一般に蛍光を発する物体などの観察に用いられる蛍光顕微鏡は、紫外線などの励起光を検査体に照射し、検査体の発する蛍光を観察するものであり、生物学などの広い分野において利用されている。特に最近は非常に少量の蛍光を検出する蛍光顕微鏡の技術が研究されており、このような非常に弱い蛍光を検出する場合に、蛍光顕微鏡の光学系に用いられる液浸油が紫

外線励起により発する蛍光が大きいと、検出時のノイズとなって、検出精度が低下する。この点に関して液浸油に関する改良研究が行われているものの、前述のように、昨今のニーズでは液浸油の更なる低蛍光化が求められており、従来の液浸油はこのニーズを十分に満足するものではなかった。

発明の開示

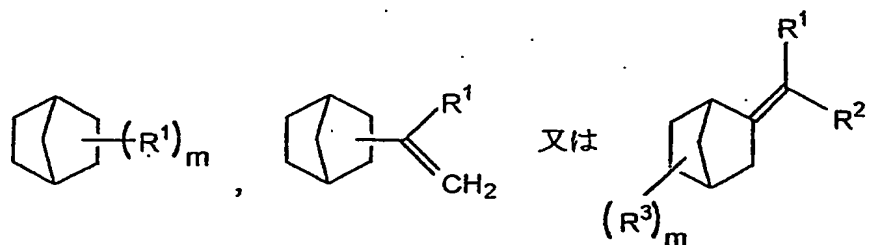
本発明は、前記問題点を解消し、液浸油自体の蛍光性が低く、また、紫外線励起による蛍光発生量が小さく、しかも屈折率、アッペ数、粘度、解像力など顕微鏡用液浸油に要求される他の諸特性も良好であり、特に蛍光顕微鏡用として好適な顕微鏡用液浸油を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記状況に鑑み、低蛍光性でかつ他の諸特性にも優れた液浸油を開発すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のノルボルナン類及び／又はノルボルネン類を配合することによって、その目的を達成しえることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) (A) ノルボルナン類及び／又は (B) ノルボルネン類の単量体～四量体の水添物を含有することを特徴とする顕微鏡用液浸油、

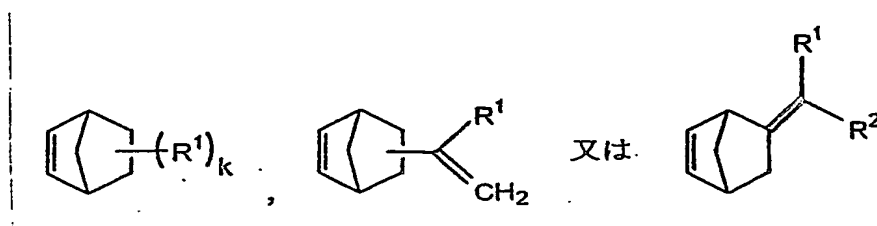
(2) (A) ノルボルナン類が、一般式



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素原子あるいは炭素数1～10のアルキル基を示し、 m は1～3の整数である)

で表される上記 (1) の顕微鏡用液浸油、

(3) (B) ノルボルネン類が、一般式



(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ水素原子あるいは炭素数1～10のアルキル基を示し、 k は1～3の整数である。)

で表される上記 (1) の顕微鏡用液浸油、

(4) さらに、(C) 液状ポリオレフィン、液状ジエン系重合体及び飽和炭化水素化合物から選ばれる少なくとも一種を含む上記 (1) の顕微鏡用液浸油、

(5) (C) 成分が、数平均分子量300～100,000の液状ジエン系重合体である上記 (4) の顕微鏡用液浸油、

(6) さらに (D) 芳香族化合物を含む上記 (4) の顕微鏡用液浸油、

(7) (D) 成分が、芳香族エステル類である上記 (6) の顕微鏡用液浸油、

(8) 芳香族エステル類がフタル酸エステル類である上記 (7) の顕微鏡用液浸油、

(9) (D) 成分が、芳香族ケトン類である上記 (6) の顕微鏡用液浸油、及び

(10) (D) 成分が、芳香族エーテル類である上記 (6) の顕微鏡用液浸油、

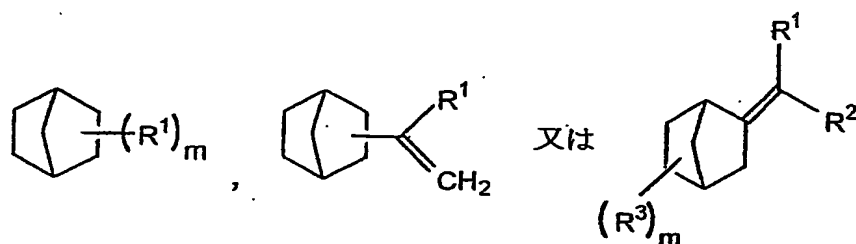
を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の顕微鏡用液浸油は、(A) ノルボルナン類及び／又は (B)

ノルボルネン類の単量体～四量体の水添物を含有することを特徴とする。

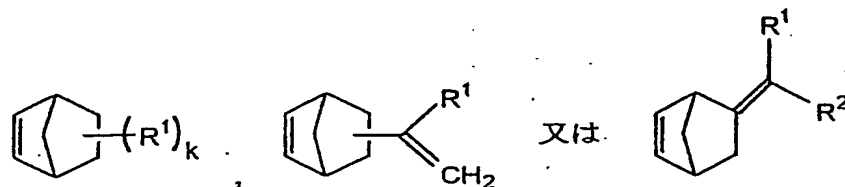
本発明には、(A)成分のノルボルナン類及び／又は(B)成分のノルボルネン類の単量体～四量体の水添化合物が、必須成分として用いられる。これら化合物の原料であるノルボルナン類及びノルボルネン類には、様々なものがあり、本発明では特に制限は無く各種のものを用いることができる。そのうち好ましいノルボルナン類としては、一般式



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素原子あるいは炭素数1～10のアルキル基を示し、 m は1～3の整数である。)で表されるものが挙げられる。

このようなノルボルナン類として、具体的にはビニルノルボルナン、イソプロペニルノルボルナン等のアルケニルノルボルナンやメチレンノルボルナン、エチリデンノルボルナン等のアルキリデンノルボルナンを挙げることができる。

また、好ましいノルボルネン類としては、一般式



(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ水素原子あるいは炭素数1～10のアルキル基を示し、 k は1～3の整数である。)で表されるものが挙げられる。

このようなノルボルネン類としては、具体的にはノルボルネンをはじめ、

メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、イソプロピルノルボルネン、ジメチルノルボルネン等のアルキルノルボルネン、ビニルノルボルネン、イソプロペニルノルボルネン等のアルケニルノルボルネン及びメチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、イソプロピリデンノルボルネン等のアルキリデンノルボルネンを挙げることができる。なお、前述したアルケニルノルボルナンやアルキリデンノルボルナンは、アルケニルノルボルネンやアルキリデンノルボルネンを半水添することによって得ることも可能である。

本発明において、ノルボルナン類やノルボルネン類の二量化～四量体については、上述のごときノルボルナン類やノルボルネン類をまず二量化～四量化する。ここで、二量化～四量化とは、同種のみならず異種のものの伴二量化～四量化をも意味する。

上述のノルボルナン類やノルボルネン類の二量化～四量化は、通常触媒の存在下で必要に応じて溶媒や反応調整剤を添加して行う。このノルボルナン類やノルボルネン類の二量化～四量化に用いる触媒としては、酸性触媒、塩基性触媒等各種の触媒の使用が可能である。

酸性触媒としては、活性白土等の白土類、硫酸、塩酸等の鉱酸類、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、臭化アルミニウム等のルイス酸、トリエチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物、さらに固体酸、例えば、ゼオライト、シリカ、カチオン交換樹脂及びヘテロポリ酸等各種のものが使用できるが、取り扱いの容易さや経済性等を考慮して適宜選択すればよい。

塩基性触媒としては、例えば、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物、有機リチウム化合物などが挙げられる。

これらの触媒の使用量としては特に制限はないが、通常は前記ノルボルナン類、ノルボルネン類の合計に対し、0.1～100重量%、好ましく

は1～20重量%の範囲である。

ノルボルナン類、ノルボルネン類を二量化、三量化あるいは四量化するに当たっては、溶媒は必ずしも必要としないが、反応時のノルボルナン類、ノルボルネン類や触媒の取り扱い上あるいは反応の進行を調節する上で用いることもできる。

また、反応調整剤は、必要に応じてノルボルナン類、ノルボルネン類に適度な反応を行わせるため、特に二量化～四量化反応の選択率を高めるために用いるもので、カルボン酸等の酸無水物、環状エステル類及びグリコール類等各種の物を用いることができる。使用量については特に限定はないが、通常は前記ノルボルナン類、ノルボルネン類の合計に対し、0.1～20重量%の範囲である。

これらの触媒の存在下でノルボルナン類、ノルボルネン類の二量化～四量化反応を行うが、その反応条件としては一般に-30～180℃の温度範囲で触媒の種類や添加剤等により適切な条件が設定される。例えば、触媒が白土類やゼオライト類の場合の反応温度は、室温から180℃、好ましくは60℃以上で行われ、他の触媒の場合は-30～100℃、好ましくは0～60℃の範囲で行われる。

次に、このようにして得られたノルボルナン類、ノルボルネン類の単量体～四量体に対して水添を行い、目的とする単量体～四量体水添物を得ることができる。水添は、単量体～四量体生成物全量について行ってもよく、またその一部を分別又は分留して行ってもよい。

このノルボルナン類及びノルボルネン類の単量体～四量体に対する水添反応は、通常触媒の存在下で行われるが、その触媒としてはニッケル、ルテニウム、パラジウム等の金属を少なくとも一種類含む、いわゆる水添用触媒として知られているものを用いることができる。

この触媒の添加量は、上記単量体～四量体生成物に対して0.1～10

0重量%、好ましくは、1～10重量%の範囲である。また、この水添は無溶媒下でも進行するが、溶媒を用いることもできる。

水添の反応温度は、通常は室温～300℃、好ましくは40～200℃であり、反応圧力は、常圧から20MPa好ましくは、常圧から10MPaの範囲で行うことができ、一般的な水添と同様な操作で行うことが可能である。

本発明において、上記ノルボルナン類及びノルボルネン類の単量体～四量体水添物を含有する顕微鏡用液浸油においては、本来の液浸油としての効果を損なわない限りにおいて通常の蛍光顕微鏡用液浸油等の顕微鏡用液浸油に用いられる添加剤等を添加して用いることも可能である。添加剤、配合剤等としては、例えば、液状飽和炭化水素、脂肪族飽和アルコール、脂環族アルコール及び芳香族エステル化合物などが挙げられる。さらにまた、本発明の顕微鏡用液浸油には、この場合、ノルボルナン類及びノルボルネン類の単量体～四量体水添物の割合は、全液浸油の1～99重量%であり、好ましくは、10～80重量%である。

本発明に用いられるその他の構成成分として使用される化合物として、(C) 液状ポリオレフィン、液状ジエン系重合体及び飽和炭化水素化合物から選ばれる少なくとも一種及び(D) 芳香族化合物が挙げられる。(C) 及び(D) 成分については、液浸油自体の発する蛍光が強くなるのを損なわない程度の屈折率及びアッペ数の調整が目的に使用される。

(C) 成分の一つとして使用される液状ポリオレフィンとして、ポリブテンや炭素数8～24の α -オレフィンが挙げられる。また、液状ジエン系重合体は、特に制限はないが、通常、数平均分子量が300～100,000、好ましくは300～25,000、より好ましくは500～10,000の液状ジエン系重合体を用いられる。

これらの液状ジエン系重合体としては、炭素数4～12のジエンモノマ

一からなるジエン単独重合体、ジエン共重合体、及びこれらジエンモノマーと炭素数2～22の α -オレフィン付加重合性モノマーとの共重合体などがある。例えば、ブタジエンホモポリマー、イソプレンホモポリマー、クロロプレンホモポリマー、ブタジエン-イソプレンコポリマー、ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、ブタジエン-2-ヘキシルアクリレートコポリマーなどが挙げられる。

さらに、飽和炭化水素化合物として、炭素数10～30の飽和炭化水素化合物、例えば、*n*-ヘキサデカン、*n*-テトラデカン、*n*-エイコサン等の直鎖状飽和炭化水素、メチルドデカン等の分岐状飽和炭化水素などを挙げることができる。

また、液状ジエン系重合体、飽和炭化水素化合物は水酸基などの官能基を分子内及び／又は分子末端に有してもよい。あるいは官能基を持たないものとの混合物であってもよい。なお、(C)成分は、一種単独でも二種以上組み合わせて用いることもできる。

(C)成分の使用の割合としては、全液浸油の0～90重量%、好ましくは10～80重量%である。

また、本発明で用いられる(D)成分である芳香族化合物として、芳香族エステル類、芳香族エーテル類、芳香族アルコール類、芳香族ケトン類、芳香族炭化水素類が使用される。

芳香族エステルの例としてはフタル酸エステル類があり、常温、常圧で液状であるフタル酸エステル類若しくは常温、常圧で液状である混合フタル酸エステル類であれば特に制限はない。

好ましいフタル酸エステル類として例えば、1,2-ベンゼンジカルボン酸ジメチル、1,2-ベンゼンジカルボン酸ジエチル、1,2-ベンゼンジカルボン酸ジ*n*-ブチル、1,2-ベンゼンジカルボン酸ジイソブチル、1,2-ベンゼンジカルボン酸ベンジルメチル、1,2-ベンゼンジ

カルボン酸ベンジルエチル、1, 2-ベンゼンジカルボン酸ベンジルn-ブチル及び1, 2-ベンゼンジカルボン酸ベンジルイソブチルなどを挙げることができる。なお、これらフタル酸エステル類は、常温、常圧で液状であるならば一種単独でも二種以上の混合物としても使用することができる。

芳香族エーテル類の例としては、ジベンジルエーテルのように2個以上の芳香族を有する化合物やブチルフェニルエーテルのように1個の芳香族を有する化合物が挙げられる。これらの芳香族エーテル類は、常温、常圧で液状が好ましいが、液浸油とした際に低温でも結晶化しないものであれば使用することができる。

芳香族アルコール類としては、フェニルエタノール等が挙げられる。

さらに、芳香族ケトン類は、一般に用いられているものであれば特に制限はない。好ましい芳香族ケトン類として例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン及びベンゾフェノン等増感剤として使用されているものが挙げられる。なお、これら芳香族ケトン類は、一種単独でも二種以上の混合物としても使用することができる。

芳香族炭化水素類として、トリイソプロピルベンゼン、t-ブチルキシレン等が挙げられる。上記に芳香族化合物の例を示したが、使用において芳香族化合物は制限されるものではなく、またこれらの混合物でもよい。また、(D)成分の使用量は、全液浸油の0～60重量%、好ましくは5～50重量%である。

また、液浸油の保存性を考慮し、酸化防止剤、紫外線吸収剤等についても本発明の効果を阻害しないかぎりにおいて使用してもよい。

また、必須成分である(A)成分と(B)成分及び他の(C)、(D)成分の配合の方法についても特に制限はなく、通常、常温付近で攪拌混合することによって配合する方法が好適に用いられる。

このようにして得られた本発明の顕微鏡用液浸油は、通常の顕微鏡用の液浸油、特に蛍光顕微鏡用の液浸油として好適に使用することができる。

実施例

以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

製造例 1 (ノルボルナン類及びノルボルネン類の単量体～四量体の水添物)

ステンレス製オートクレープにクロトンアルデヒド 350.5 g (5 モル) 及びジシクロペンタジエン 198.3 g (1.5 モル) を入れ、170℃で2時間反応させた。

冷却後、5%ルテニウムカーボン触媒 (N, E. ケムキャット (株) 社製) 22 g を入れ、水素圧 7 MPa、反応温度 180℃で4時間水素化を行った。冷却後、触媒を濾別した後、濾液を減圧蒸留し 70℃/1.20 hPa 留分 242 g を得た。この留分をマススペクトル、核磁気共鳴スペクトルで分析した結果、この留分は、2-ヒドロキシメチルー3-メチルノルボルナンであることが判明した。

次に、外径 20 mm、長さ 500 mm の石英ガラス製流通式常圧反応管に、 γ -アルミナ 15 g を入れ、反応温度 270℃、重量空間速度 (WHSV) 1.07 h r^{-1} で脱水素反応を行い、3-メチルー2-メチレンノルボルナン 65% 及び 2, 3-ジメチルー2-ノルボルネン 28% を含有する 2-ヒドロキシメチルー3-メチルノルボルナンの脱水素反応生成物 196 g を得た。

次に、三口フラスコにジムロート還流冷却器及び温度計を取り付け、上記生成物 196 g と乾燥した活性白土 90 g を入れ、145℃で3時間攪拌した。反応混合物より活性白土を濾過した後、ステンレス製オートクレープに入れ、ニッケル/ケイソウ土触媒を用いて水素圧 4 MPa、温度 1

60℃の条件で水添反応を行った。触媒を濾過した後、減圧蒸留を行い、沸点126～128℃/0.27hPa留分116gを得た。この留分をマススペクトル、核磁気共鳴スペクトルで分析した結果、この留分は、ノルボルナン環を分子中に2個持つ飽和炭化水素であることが確認された。製造例2(ノルボルナン類及びノルボルネン類の単量体～四量体の水添物)

製造例1において原料を1-オクテン及びジシクロペンタジエンに変更し、活性白土を使用した反応を除いた方法を実施することで、ノルボルナン環を分子中に1個有する飽和炭化水素を得た。

実施例1～5及び比較例1～3

第1表に示した各成分を表示量で配合し、25℃で10分間攪拌混合して顕微鏡用液浸油を調製した。これら各々の顕微鏡用液浸油を、下記各種の評価法を用いて評価した。

(1) 屈折率(n^{23}_D)及びアッペ数(v^{23}_D)

いずれもJIS K 2101に準拠した。顕微鏡用液浸油として好ましい屈折率の範囲は、1.5140～1.5160であり、又アッペ数の範囲は40～60である。

(2) 動粘度

JIS K 2283に準拠した。顕微鏡用液浸油として好ましい動粘度の範囲は、120～600cSt(25℃)である。

(3) 低蛍光性

(株)日立製作所製 分光蛍光光度計 F-2000によって測定した。

蛍光顕微鏡は、光源として蛍光を励起させる紫外線を発する超高压水銀ランプを使用した。この場合に用いられる励起光としては、波長の長さにより、U励起、V励起、B励起、G励起があり、各励起において蛍光発生量の少ない液浸油が、蛍光顕微鏡にとって望ましい。

良好 : ○ 不良 : ×

(4) 外観

試料を清浄なガラス容器に採り、濁りの有無を確認した。

濁り無し : ○ 濁り若干あり : ×

(5) 耐候性

次の光照射試験及び加熱劣化試験の結果ならびに当該試験前後での屈折率、アッベ数、色相の変化により次の二段階で評価した。

良好 (○) : 屈折率、アッベ数、色相共に変化無し。

不良 (×) : 屈折率、アッベ数、色相のいずれかに変化あり。

・光照射試験

一定量 (40 ± 0.5 g) の試料をシャーレーに採り、光を一定時間 (24, 72, 120 時間) 照射後の屈折率の変化を測定した。変化無しを良好 (○) とした。

・加熱劣化試験

一定量 (40 ± 0.5 g) の試料を 50 ml の共栓付三角フラスコに採り、一定温度 (40, 70 °C) の恒温槽中で 24 時間保ち、その後の屈折率、アッベ数、色相の変化を観察した。

(6) 耐食性

全酸価 (JIS K 2501) 及び塗抹標本用染料への影響 (JIS K 2400) の測定により腐食性有無を調べた。腐蝕無しを (○)、有り (×) とした。

評価結果を第 1 表及び各励起光における蛍光強度 (相対強度) を第 2 表に示す。

第1表

各成分	化合物名	実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
配合 (重量部)	(A)ノルボルン類 及び(B)ノル ボルネン類の 単量体〜4量 体の水添物	100	60	60	—	100	—	—	—
	製造例 1								
	製造例 2	—	—	—	35	—	—	—	—
	(C)炭化水素 化合物	—	100	—	—	—	90	—	100
	水酸基含有液状ポリブタジエン*1	—	—	—	—	—	—	—	—
	水酸基含有液状ポリイソプレン*2	50	—	100	100	—	—	100	—
	ポリイソプレン*5	—	—	—	—	35	—	—	—
	ジメチルフタレート	—	40	—	—	—	100	30	—
	(D)芳香族 化合物	50	—	30	25	—	—	—	50
	ジブチルベンジルフタレート	—	—	—	—	30	—	—	—
パラフィン	ジペンジルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—
	プロピオフェノン	—	—	10	8	—	—	—	—
	流動パラフィン*3	—	—	—	—	—	—	60	—
	塩素化パラフィン*4	—	—	—	—	—	90	—	90
	屈折率	1.515	1.515	1.516	1.516	1.516	1.515	1.515	1.515
頭微鏡用液浸 性能評価	アッベ数	46	44	43	42	45	43	41	44
	動粘度	100	200	200	300	300	200	350	250
	低蛍光性	○	○	○	○	○	×	×	×
	外観	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐食性	○	○	○	○	○	○	○	○

* 1 : 水酸基含有液状ポリブタジエン、出光石油化学（株）製、商品名「P o l y b d R - 4 5 H T」、数平均分子量 2 , 8 0 0、水酸基含量 0 . 8 3 m o l / k g

* 2 : 水酸基含有液状ポリイソプレン、数平均分子量 2 , 5 0 0、水酸基含量 0 . 8 2 m o l / k g

* 3 : 流動パラフィン、出光興産（株）製、商品名「ダフニーオイル C P」

* 4 : 塩素化パラフィン、東ソー（株）製、商品名「トヨパラックス」 塩素含有量 5 0 重量%

* 5 : ポリイソプレン、（株）クラレ製、商品名「L I R」

第 2 表

励起光	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
U	2.5	2.8	3	3.1	3.3	4.5	4	4.2
V	0.6	0.8	0.9	0.9	0.9	1.2	1.2	1.3
B	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3
G	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2

第 1 表及び第 2 表の結果から顕微鏡用液浸油として必要な諸特性を充分維持し、低蛍光性が改良されている。

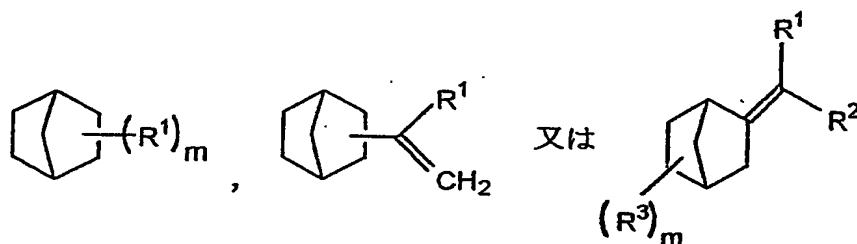
産業上の利用可能性

本発明の顕微鏡用液浸油は、各種のノルボルナン類やノルボルネン類の単量体～四量体の水添物、特に二量化体～四量体の水添物を配合することで、低蛍光性であり、かつ屈折率、アッペ数、粘度、解像力など液浸油として必要な他の諸特性を高度に維持し、特に蛍光顕微鏡用の液浸油として著しく優れた顕微鏡用液浸油を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. (A) ノルボルナン類及び／又は (B) ノルボルネン類の単量体～四量体の水添物を含有することを特徴とする顕微鏡用液浸油。

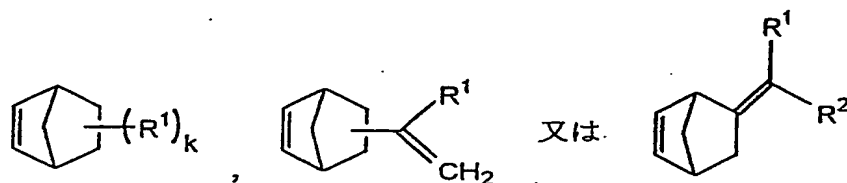
2. 前記 (A) ノルボルナン類が、一般式



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素原子あるいは炭素数1～10のアルキル基を示し、 m は1～3の整数である。)

で表される請求項1記載の顕微鏡用液浸油。

3. 前記 (B) ノルボルネン類が、一般式



(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ水素原子あるいは炭素数1～10のアルキル基を示し、 k は1～3の整数である。)

で表される請求項1記載の顕微鏡用液浸油。

4. さらに、(C) 液状ポリオレフィン、液状ジエン系重合体及び飽和炭化水素化合物から選ばれる少なくとも一種を含む請求項1記載の顕微鏡用液

浸油。

5. (C) 成分が、数平均分子量 300～100,000 の液状ジエン系重合体である請求項 4 記載の顕微鏡用液浸油。

6. さらに (D) 芳香族化合物を含む請求項 4 記載の顕微鏡用液浸油。

7. (D) 成分が、芳香族エステル類である請求項 6 記載の顕微鏡用液浸油。

8. 芳香族エステル類がフタル酸エステル類である請求項 7 記載の顕微鏡用液浸油。

9. (D) 成分が、芳香族ケトン類である請求項 6 記載の顕微鏡用液浸油。

10. (D) 成分が、芳香族エーテル類である請求項 6 記載の顕微鏡用液浸油。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02B21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02B21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-241214 A (Carl-Zeiss Stiftung),	1-3
Y	16 September, 1997 (16.09.97), Full text; all drawings & US 5817256 A1 & DE 19705978 A	4-10
Y	JP 61-7438 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 14 January, 1986 (14.01.86), Full text; all drawings (Family: none)	4-5
Y	JP 63-174009 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 18 July, 1988 (18.07.88), Full text; all drawings & US 4832855 A1 & EP 274731 A2	6-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 June, 2004 (29.06.04)Date of mailing of the international search report
13 July, 2004 (13.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B21/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B21/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 9-241214 A (カール・ツアイス・スティフツング) 1997. 09. 16, 全文, 全図 & US 5817256 A1 & DE 19705978 A	1-3 4-10
Y	J P 61-7438 A (出光石油化学株式会社) 1986. 01. 14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	4-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 06. 2004

国際調査報告の発送日

13. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山村 浩

2 V

9 2 1 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 63-174009 A (出光石油化学株式会社) , 198 8. 07. 18, 全文, 全図 & US 4832855 A1 & EP 274731 A2	6-10